



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS,
MEDIANTE UN PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA

TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA
HÉCTOR BARRERA GONZÁLEZ

DIRIGIDA POR
DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ
DRA. GABRIELA ROA MORALES
DRA. PATRICIA BALDERAS HERNÁNDEZ

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, OCTUBRE 2020

ESTE TRABAJO SE DESARROLLO EN LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO, DENTRO DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES, EN EL ÁREA DE CALIDAD AMBIENTAL. EL DESARROLLO EXPERIMENTAL SE LLEVO ACABO EN EL LABORATORIO DE QUÍMICA AMBIENTAL DE LAS INSTALACIONES DEL CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA SUSTENTABLE (CCIQS) UAEM-UNAM. EL PROYECTO FUE FINANCIADO POR PARTE DEL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT) CON No. 4813/2019cib.

PARA ARIADNA

LA MILLA QUE ME LLEVO AL SOL

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Carlos E. Barrera Díaz por permitirme ser parte de su equipo de trabajo, así como por su apoyo y amistad. Gracias por la confianza y dirección para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Bernardo A. Frontana Uribe por su apoyo personal y técnico en este proyecto académico, así como ser parte esencial en mi formación académica. Gracias por su importante aporte y participación activa en el desarrollo y enriquecimiento de los productos de esta investigación.

Mi agradecimiento al gran equipo de trabajo que me acompañó en este caminar, el cual está integrado por: Dr. Víctor Varela Guerrero, Dra. Gabriela Roa Morales, Dra. Patricia Balderas Hernández, Dr. Julián Cruz Olivares, Dr. Pedro G. Reyes Romero, Dr. Aarón Gómez Díaz, Dr. Fernando Ureña Nuñez, Dr. José Antonio Barrios Pérez, Dr. José Elías Becerril Bravo, Dr. Eduardo Campos Medina, M. en C. Mayra Rodríguez Peña, M. en C. Melina Tapia-Tapia y Dr. Gustavo López Téllez. A todos, muchas gracias.

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM. A la Facultad de Química y Laboratorio de Física Avanzada pertenecientes a la Universidad Autónoma del Estado de México. Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), así como al Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado.

Tabla de contenido

RESUMEN.....	10
1. MARCO REFERENCIAL	13
1.2 Contaminantes emergentes	14
1.2.1 4-cloro fenol (4-CF).....	15
1.2.2 Nonilfenol Etoxilado 10 (NP ₁₀ EO).....	16
1.2.3 Efectos de los Compuestos Fenólicos sobre los seres vivos	17
1.3 Marco normativo en materia de aguas residuales	18
1.4 Tratamiento de Aguas Residuales	19
1.4.1 Sistemas de tratamiento de aguas residuales.....	19
1.5. Electrodo de Diamante Dopado con Boro (DDB).....	31
1.6. Peróxido de Hidrógeno	32
1.6.1 Aplicaciones ambientales del peróxido de hidrógeno.....	34
1.6.2 Aplicación en procesos de oxidación avanzada	34
2. JUSTIFICACION, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	38
2.1 Justificación	38
2.2 Hipótesis.....	39
2.3 Objetivos	39
2.3.1 Objetivo general.....	39
2.3.2 Objetivos específicos.....	39
3. METODOLOGÍA	41
3.1 Métodos y Materiales.....	41
3.2 Diseño experimental y análisis estadístico.....	41
3.3 Etapa 1: Preparación de muestras sintéticas y determinación de pruebas analíticas.....	42
3.3.1 4-Cloro Fenol.....	42
3.3.2 Nonilfenol etoxilado 10 (NP ₁₀ EO).....	42
3.4 Etapa 2: Degradación de compuestos fenólicos	43
3.4.1 Electrooxidación con un electrodo DDB como ánodo	43
3.5 Etapa 3: Análisis post-tratamiento.....	45
3.5.1 Determinación de valores de pH.....	45
3.5.2 Determinación de conductividad:	45
3.5.3 Demanda Química de Oxígeno (DQO):	45
3.5.4 Espectroscopia de UV/Vis	45
3.5.5 Voltamperometría Cíclica (VC):.....	46
3.5.6 Determinación de Peróxido de Hidrógeno	46
3.5.7 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución	46
4. RESULTADOS.....	48
4.1 Artículo Publicado	48
4.2 Artículos enviados.....	49

5. DISCUSION GENERAL 51
6. CONCLUSIONES 53
Referencias Bibliográficas..... 54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de procesos de oxidación avanzada (POA).

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los procesos de oxidación avanzada POA.

Tabla 3. Principales procesos de oxidación avanzada donde se utiliza el peróxido de hidrógeno.

Tabla 4. Diseño experimental realizado en la investigación.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura y propiedades químicas del 4-cloro fenol.

Figura 2. Estructura del Nonilfenol Etoxilado 10 (NP₁₀EO).

Figura 3. Representación esquemática de una celda para la mineralización de contaminantes, ASOP (solución acuosa de contaminantes orgánicos).

Figura 4. Proceso general que se utiliza actualmente en la producción de peróxido de hidrógeno mediante un proceso orgánico de autooxidación.

Figura 5. Esquema general de la conversión electroquímica [6] / conversión [5] de compuestos orgánicos con evolución de oxígeno simultánea [3,4]: [1], descarga H₂O; y [2] transición del *O al *OH de la estructura del ánodo.

Figura 6. Etapas de la metodología propuesta en el proceso de investigación.

Figura 7. Sistema electroquímico tipo batch utilizado en el proceso de degradación integrado por un electrodo de DDB como ánodo (la película de DDB esta soportada sobre un sustrato de niobio); así como un electrodo de acero inoxidable utilizado como cátodo.

ABREVIATURAS

UE	Unión Europea
DE	Disruptores Endocrinos
OMS	Organización Mundial de la Salud
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
DDB	Diamante dopado con boro
pH	Potencial de hidrógeno
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
BRS	Bacterias reductoras de sulfato
WAO	Wet Air Oxidation (Oxidación con aire húmedo)
CWAO	Catalytic Wet Air Oxidation (Oxidación húmeda catalítica)
SWAO	Supercritical Wet Air Oxidation (Oxidación húmeda supercrítica)
POA	Procesos de Oxidación Avanzada
DQO	Demanda Química de Oxígeno
NOM	Norma Oficial Mexicana
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectrometría fotoelectrónica X)
AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopio de fuerza atómica)

RESUMEN

Contaminantes fenólicos son sustancias recalcitrantes que no pueden ser removidos de las aguas residuales usando los tratamientos convencionales. En este estudio, la degradación de los contaminantes fenólicos fue investigado tomando como base la aplicación del peróxido de hidrógeno durante el proceso de electrooxidación usando un electrodo de diamante dopado de boro (DDB) como ánodo en un proceso acoplado. El proceso fue optimizado usando el 4-cloro fenol (4-CF) como un compuesto modelo y posteriormente fue degradado un contaminante emergente, nonilfenol etoxilado (NP₁₀EO), usando las mejores condiciones experimentales encontradas en el proceso de degradación del 4-CF.

Para determinar la efectividad del tratamiento, se llevaron a cabo experimentos con peróxido de hidrógeno (H₂O₂), electrooxidación (EO) and EO-H₂O₂ (proceso acoplado). Las variables consideradas en esta investigación fueron valores de pH, densidad de corriente, cantidad de peróxido de hidrógeno y tiempo de reacción. Se observó que el proceso acoplado EO-H₂O₂ incrementa la eficiencia de degradación, alcanzando el 81.9% para 4-CF y 94.3% para el NP₁₀EO. Espectrofotometría UV/Vis, DQO y análisis de cromatografía de líquidos (HPLC) verifican estos resultados. Los resultados del análisis mediante voltamperometría cíclica después del proceso acoplado indican que contaminantes en la solución fueron efectivamente oxidados. Se concluye que pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno (250 µL 30 % p/v solución por 1.1 L) son suficientes para obtener mejores resultados, mientras que grandes cantidades de H₂O₂ produce efectos inhibitorios durante el proceso de degradación. La oxidación del electrodo de acero inoxidable durante los experimentos fueron confirmados mediante el análisis de XPS y AFM.

En el capítulo 1, el lector encontrará el marco referencial acerca de la aplicación de la oxidación electroquímica como método para el tratamiento de aguas residuales. El capítulo 2 se plantea la justificación, hipótesis y objetivos de este trabajo de investigación. Por otra parte, el capítulo 3 se describe detalladamente la metodología empleada para obtener las condiciones óptimas de operación en el tratamiento acoplado electroquímico-H₂O₂ para la degradación del 4-CF y NP₁₀EO. Así mismo, en el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos en el tratamiento acoplado (electroquímico - H₂O₂), la dosis óptima de H₂O₂; así como la discusión general de los resultados obtenidos (carátula de artículo aceptado, de igual manera se presentan las cartas de recepción de los artículos enviados a las revistas MATERIALS y FUEL). Como penúltimo capítulo se encuentra la discusión general de la investigación y finalmente, en el capítulo 6, se señalan las conclusiones del trabajo.

ABSTRACTS

Phenolic pollutants are recalcitrant substances that cannot be removed from wastewater using conventional treatments. In this study, degradation of phenolic pollutants was studied on the basis of a treatment with hydrogen peroxide during the electrooxidation process by using BDD as anode (EO-H₂O₂ coupled process). The process was optimized using 4-chlorophenol (4-CP) as model compound and later an emerging pollutant, Nonylphenol Ethoxylate-10 (NP₁₀EO), was degraded using the optimized experimental conditions found.

To ascertain the treatment effectiveness, experiments with hydrogen peroxide (H₂O₂), electrooxidation (EO) and EO-H₂O₂ (coupled process) were carried out. The variables considered in this investigation were pH, current density, quantity of H₂O₂, and reaction time. It was observed that the coupled process (EO-H₂O₂) increases degradation efficiency, reaching 81.9 % for 4-CP and 94.3 % for NP₁₀EO. UV/VIS spectrophotometry, COD and HPLC analysis verified these results. The results of the analysis by cyclic voltammetry after the EO-H₂O₂ coupled process indicate that pollutants in the solution were efficiently oxidized. It was concluded that small amounts of hydrogen peroxide (250 µL 30 % w/v solution per 1.1 L) are sufficient to attain good results; larger amounts of H₂O₂ produce inhibitory effects during the degradation. The slow cathode (SS) oxidation during the experiments was confirmed by XPS and AFM analysis.

In chapter 1, the reader will find the referential framework about the electrochemical oxidation as a method of treatment of municipal waters. In chapter 2, the justification, hypothesis and objectives of this work are showed. On the other hand, chapter 3 describes in detail the methodology used to obtain the optimal operating conditions of the electrochemical-coupled H₂O₂ treatment for the degradation of 4-chlorophenol (4-CP) and Nonylphenol Ethoxylate-10 (NP₁₀EO). As well, in the chapter 4 shows the results obtained in the electrochemical-H₂O₂ treatment, the optimal dose of H₂O₂; as well as the general discussion of the results obtained (article cover). In the same way, the letters of reception of the articles sent to MATERIALS and FUEL are presented. The penultimate chapter shows the general discussion of the research. Finally, in chapter 6, the conclusions of the work are indicated.

CAPÍTULO 1
MARCO REFERENCIAL

1. MARCO REFERENCIAL

1.1 Contexto general del agua

Desde inicios del siglo XXI, el mundo enfrenta una crisis en la calidad y disponibilidad del agua como resultado del crecimiento continuo y exponencial de la población, la urbanización, el uso de la tierra, la industrialización, las prácticas de producción, el aumento de los niveles de vida, las malas prácticas de uso del agua y estrategias de gestión de aguas residuales.

El agua está en el centro del desarrollo sostenible, por lo que la gestión de aguas residuales, o ausencia de ésta, tiene un impacto directo sobre la diversidad biológica de los ecosistemas acuáticos, lo que altera la integridad fundamental de nuestros sistemas de soporte de vida, en la que una amplia gama de sectores, dependen desde el desarrollo urbano hasta de la producción de alimentos y la industria. Hacer caso omiso de gestión de aguas residuales conduce a dos impactos principales de calidad del agua, la contaminación química (nutrientes) y la contaminación microbiana [1].

El agua tiene una composición precisa de una molécula de oxígeno y dos de hidrógeno (H₂O), por lo que es más fácil identificar los compuestos ajenos a ella. Sin embargo, saber definir cuáles son los contaminantes, es difícil. De manera general, se considera como contaminantes al “exceso de materia o energía que provoque daño a los humanos, animales, plantas y bienes, o que perturbe negativamente las actividades que normalmente se desarrollan cerca o dentro del agua”. Se atribuyen en función del uso y del grado de avance de la ciencia y tecnología para determinar los efectos y medirlos [2].

Las aguas residuales contienen una amplia gama de contaminantes, destacando los más comunes:

- Físicos (cambios térmicos, color, turbidez y espuma)
- Nutrientes de las plantas (nitrógeno, fósforo, potasio)
- Microorganismos patógenos (virus, bacterias, protozoos y helmintos)
- Metales pesados (cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plomo, zinc, etc.)
- Contaminantes orgánicos (bifenilos policlorados, hidrocarburos poliaromáticos, pesticidas, etc.) y compuestos orgánicos biodegradables (DBO, DQO)
- Micro-contaminantes (medicamentos, cosméticos, productos de limpieza, etc.)
- Isótopos radiactivos [1]

La gestión de aguas residuales, el saneamiento y la contaminación están estrechamente vinculados. La estructuración de la meta en tres componentes interrelacionados pone de relieve la importancia de la adopción de un enfoque holístico e integral para las aguas residuales [3] .

Las fuentes de aguas residuales se componen por aguas residuales municipales (domésticas e industriales) y las aguas residuales que se originan en sitios identificables y localizados de la industria y la agricultura, generalmente conocidos como "fuentes puntuales" [4].

Las aguas residuales domésticas se clasifican en aguas negras (excrementos, orina y lodos fecales) y aguas grises (cocina y baño de aguas residuales). La mezcla y composición dependerá del suministro de agua y servicios de saneamiento disponibles, las prácticas de uso del agua y las normas sociales [3].

1.2 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes son todos aquellos compuestos químicos que alteran las funciones endocrinas y bloquean o perturban las funciones hormonales, afectando a la salud de los seres humanos y de especies animales. Estos contaminantes persisten en el ambiente en concentraciones muy bajas, generalmente en partes por millón o trillón y la mayoría de estos no se encuentran regulados o reglamentados, pero por su toxicidad están sujetos a futuras regulaciones. Una de las principales fuentes de contaminantes emergentes son las aguas residuales que no reciben ningún tratamiento y los efluentes de plantas tratadoras de aguas, las cuales no están diseñadas para tratar este tipo de sustancias, por lo que una alta proporción de estos compuestos no sufren ningún cambio molecular y entran al medio acuático, con gran toxicidad [5].

Los contaminantes emergentes forman parte de productos de uso diario, como los fármacos, productos para el cuidado e higiene personal, así como compuestos con efectos de disrupción endocrina como son los aditivos de gasolinas, plastificantes, detergentes, entre otros. La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente [6].

En las últimas dos décadas, los contaminantes emergentes han aumentado el interés científico, ya que sus emisiones en el medio ambiente aumentan la presencia de bacterias resistentes, además debido a sus propiedades fisicoquímicas como su alta solubilidad en agua y el ser poco biodegradables, los vuelve

capaces de llegar a cualquier medio natural y presentar un grave riesgo para el consumo de agua potable [7].

Los procesos de tratamiento convencionales como digestión aeróbica o anaeróbica, compostaje o calcinación y los tratamiento fisicoquímicos como la coagulación, floculación y cloración se han utilizado para eliminar contaminantes emergentes en aguas residuales, sin embargo estos no son capaces de degradar completamente estos compuestos, por lo que se han estudiado procesos de tratamiento alternativos para reducir la concentración de contaminantes emergentes en aguas residuales. En este sentido los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), específicamente la oxidación electroquímica con ánodo de diamante dopado con boro (DDB) ha demostrado ser una tecnología robusta y eficaz para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con todo tipo de compuestos de naturaleza orgánica [8].

Dentro de los contaminantes fenólicos se encuentra el 4-cloro fenol (4-CF) y Nonilfenol Etoxilado 10 (NP₁₀EO), los cuales han demostrado ser compuestos con una alta toxicidad ambiental. La **Figura 1** describe su composición, propiedades fisicoquímicas y sus efectos sobre la salud [9].

1.2.1 4-cloro fenol (4-CF)

El 4-cloro fenol (4-CF) es un compuesto orgánico. Es un sólido incoloro o blanco que se funde fácilmente y muestra una solubilidad significativa en agua. Los clorofenoles son compuestos químicos que contienen cloro en cualquier posición sustituyente del grupo aromático.

4-Clorofenol		
	Número CAS	106-48-9
	Sinónimo	4-Hidroxiclorobenceno
	Densidad	1.306 g / ml a 25°C
	Peso Molecular	128.56 g / mol
	Número UN	2020

Figura 1. Estructura y propiedades química del 4-cloro fenol (elaboración propia).

Una de las preocupaciones centrales generadas por estos compuestos es su toxicidad y su difícil remoción en el medio ambiente. La aplicación de estos compuestos aromáticos en la industria es muy extensa, tal como la desinfección de aguas, antisépticos, pesticidas, etc. Por tal motivo, una serie de investigaciones se

1.2.3 Efectos de los Compuestos Fenólicos sobre los seres vivos

A pesar de que estos compuestos fenólicos se encuentran en el ambiente en concentraciones muy bajas, ejerce importantes efectos negativos sobre la salud de diferentes organismos. Es por esto, que en los últimos años el estudio, degradación y uso de estos compuestos, ha sido de gran importancia para el área de investigación y regulación ambiental.

En el caso específico del (NP₁₀EO), al degradarse moléculas más sencillas como el nonilfenol (NP) está comprobado que también ejerce efectos negativos en el bienestar de los humanos, volviéndose una preocupación mundial y provocando un debate en cuanto a su asociación con trastornos reproductivos masculinos. El NP tiende a bioacumularse en los tejidos y órganos del cuerpo debido a sus propiedades lipofílicas y cuenta con la capacidad de unirse a los receptores de estrógeno en células para imitar la acción de los estrógenos endógenos, logrando perturbar los sistemas endocrino y reproductivo.

Por otro lado, se ha demostrado su actividad estrogénica al inducir y sobreexpresar el receptor de la progesterona en células tumorales de mama. El efecto de xeno-estrógenos en los sistemas reproductivos masculinos han sido estudiados con roedores y los resultados sugieren efectos perjudiciales en el género masculino sobre la función reproductiva. Estos efectos incluyen la apoptosis testicular, degeneración de los túbulos seminíferos, la reducción en el número de las células testiculares germinales, anomalías del esperma, y la disminución de la calidad del esperma, recuento y supervivencia [12].

Debido a la toxicidad de los compuestos fenólicos se han clasificado dentro de los contaminantes emergentes, es necesario que las aguas residuales que los contengan sean sometidas a algún tratamiento para su depuración y evitar su contacto directo con el medio ambiente y el hombre. A continuación se mencionaran los tipos de tratamientos de aguas residuales que ayudan a la depuración estos efluentes.

1.3 Marco normativo en materia de aguas residuales

Los beneficios de contar con agua de calidad son innumerables, por esta razón, en México se ha creado un marco normativo que se encarga de regular las descargas de aguas residuales en función a los límites máximos permisibles de contaminantes, a través de las siguientes normas [13]:

- a. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas. No se aplica a las descargas de aguas provenientes de drenajes separados de aguas pluviales.
- b. Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
- c. Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público, con el objeto de proteger el medio ambiente y la salud de la población, y es de observancia obligatoria para las entidades públicas responsables de su tratamiento y reúso.

La preocupación por las descargas de las aguas residuales y sus efectos al ambiente ha dado lugar a la promulgación de leyes como la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente publicada el 28 de enero de 1988 y la Ley de Aguas Nacionales publicada el 1 de diciembre de 1992, que establecen la necesidad de prevenir y controlar la contaminación del agua y proteger los recursos hídricos.

En este mismo sentido, el marco de los Objetivos de Desarrollo del Milenio, el Gobierno de México se comprometió a lograr una cobertura de tratamiento del 60 por ciento del volumen total de aguas residuales colectadas en los sistemas de alcantarillado del país, lo que plasmó en el Programa Nacional Hídrico 2007-2012 [14].

Por otro lado, existe una creciente preocupación en la Unión Europea (UE) y en todo el mundo acerca de los impactos en la salud humana y ambientales negativos, posiblemente causados por los disruptores endocrinos (DE) y otros productos químicos. La UE ha introducido obligaciones legislativas específicas encaminadas a la eliminación gradual de los disruptores endocrinos en el agua. La propuesta y la lista de prioridades se encuentran en la directiva 2013/39/UE del parlamento europeo y del consejo en 2013 [15].

Por lo anterior, se han desarrollado métodos de tratamiento de las aguas residuales, los cuales están estrechamente relacionados con las normas y/o expectativas establecidas para la calidad del efluente. Los procesos de tratamiento de aguas residuales están diseñados para lograr mejoras en la calidad de las aguas residuales [16].

1.4 Tratamiento de Aguas Residuales

Con el énfasis actual en la salud del medio ambiente y la contaminación del agua, hay una conciencia cada vez mayor sobre el cuidado del agua y la necesidad de disponer de las aguas residuales de forma segura y beneficiosa, ya que el uso debidamente planeado de las aguas residuales de alcantarillado y sus derivados alivia una serie de problemas ambientales. Aproximadamente el 99 % de las aguas residuales que entran en una planta de tratamiento de aguas residuales se vierten como agua tratada, el resto es una suspensión diluida de sólidos capturados a lo largo de los diversos tratamientos a los que se somete el agua, comúnmente conocido como lodo residual [17].

1.4.1 Sistemas de tratamiento de aguas residuales

Una de las formas más utilizadas para clasificar los métodos es en función de los contaminantes presentes en el agua residual, o también en función del fundamento del tratamiento (químico, físico o biológico). Actualmente se clasifican de acuerdo a los niveles de tratamiento (preliminar, primario, secundario y terciario) y a las nuevas tecnologías como tecnologías emergentes [18].

1.4.1.1 Tratamiento preliminar

Su objetivo es la eliminación de sólidos gruesos sedimentables y parte de la materia orgánica. La operación más común es el desbaste para eliminar sólidos de mayor tamaño y evitar que dañen equipos posteriores del resto de tratamientos [19].

1.4.1.2 Tratamiento primario (mecánico)

Está diseñado para eliminar materia suspendida en las aguas residuales. La materia en suspensión varía desde partículas densas (normalmente inorgánicas), hasta suspensiones coloidales estables y con tamaños de partícula de nanómetros (normalmente orgánicas) [19].

Los principales tratamientos se describen a continuación:

- a. Sedimentación. La sedimentación es la operación física que separa las partículas sólidas con una densidad mayor que la del líquido circundante. En un tanque en el que el flujo de agua la velocidad es muy baja, las partículas tienden a ir a la parte inferior bajo la influencia de la gravedad. Como resultado, el líquido sobrenadante se clarifica, mientras que las partículas en la parte inferior forman una capa de lodo, y luego se eliminan posteriormente con el lodo. La sedimentación es una operación unitaria de gran importancia en los diferentes sistemas de tratamiento de aguas residuales [20].
- b. Filtración. Operación en la que se hace pasar el agua a través de un medio poroso, con el objetivo de retener la mayor cantidad posible de materia en suspensión. El medio poroso tradicionalmente utilizado es un lecho de arena, de altura variable, dispuesta en distintas capas de distinto tamaño de partícula. Es habitual, para mejorar la eficacia, realizar una coagulación-floculación previa [19].
- c. Flotación. Proceso físico fundamentado en la diferencia de densidades. La flotación permite separar la materia sólida o líquida de menor densidad que la del fluido, por ascenso de ésta hasta la superficie del fluido, ya que en este caso, las fuerzas que tiran hacia arriba (rozamiento y empuje del líquido) superan a la fuerza de la gravedad. Se generan pequeñas burbujas de gas (aire), que se asociarán a las partículas presentes en el agua y serán elevadas hasta la superficie, donde son arrastradas y sacadas del sistema [21].
- d. Coagulación-Floculación. El término coagulación se refiere a la serie de operaciones químicas compuestas de dos fases distintas: (1) una mezcla rápida para dispersar coagulantes químicos por agitación violenta en el agua y (2) la floculación para aglomerar las partículas pequeñas en flóculos bien definidos por agitación suave durante un tiempo largo. El coagulante se debe añadir al agua y perfectamente distribuido en el líquido; tal uniformidad de tratamiento químico se alcanza a través de la agitación rápida o mezcla. La floculación sigue la coagulación, esta operación es el proceso físico para aumentar la probabilidad de colisión de partículas. Reduce la cantidad requerida de productos químicos y mejora en gran medida el proceso de sedimentación. El objetivo de

floculación es formar un material uniforme, con flóculos densos capaces de atrapar las partículas finas, suspendidas y coloidales, y llevarlas hacia abajo rápidamente a la cuenca de sedimentación [22].

1.4.1.3 El tratamiento secundario (biológico)

Su objetivo es eliminar la materia orgánica disuelta que escapa del tratamiento primario. Procesos de tratamiento que tienen en común la utilización de microorganismos (destacan las bacterias) para llevar a cabo la eliminación de contaminantes del agua, aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes [23].

- a. **Sistemas aerobios:** La presencia de O_2 hace que este elemento sea el aceptor de electrones, por lo que se obtienen unos rendimientos energéticos elevados, provocando una importante generación de fangos, debido al alto crecimiento de las bacterias aerobias. Su aplicación en aguas residuales puede estar condicionada por la baja solubilidad del oxígeno en el agua [24].
 - i. **Lodos activados.** Consiste en poner en contacto en un medio aerobio, en una balsa aireada, el agua residual con flóculos biológicos previamente formados, donde se adsorbe la materia orgánica y es degradada por las bacterias presentes. Junto con el proceso de degradación, y separación de los flóculos del agua, se lleva a cabo una sedimentación, donde se realiza un recirculación de parte de los fangos, para mantener una elevada concentración de microorganismos en el interior de reactor, además de una purga equivalente a la cantidad crecida de organismos [24].
- b. **Sistemas anaerobios:** puede ser considerado un ecosistema donde varios grupos de microorganismos trabajan de forma interactiva en la conversión de la materia orgánica compleja en a los productos finales, tales como metano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, el agua y el amoníaco, además de nuevas células bacterianas [18].
 - i. **Hidrólisis y acidogénesis.** Ruptura de moléculas grandes, solubles e insolubles, en moléculas de menor tamaño que pueden ser transportadas dentro de las células y metabolizadas, se lleva a cabo por la acción de exoenzimas excretados por las bacterias fermentativas hidrolíticas. La acidogénesis se lleva a cabo por un grupo grande y diverso de bacterias fermentativas, pertenecen al grupo de los clostridios, que comprende especies

anaerobias que forman esporas, capaces de sobrevivir en entornos muy adversos, y la familia Bacteroidacea.

- ii. Acetogénesis. Las bacterias acetogénicas son responsables de la oxidación de los productos generados en la fase acidogénica en un sustrato adecuado para los microorganismos metanogénicas. De esta manera, las bacterias acetogénicas son parte de un grupo intermedio metabólico que produce sustrato para los microorganismos metanogénicas. Los productos generados por las bacterias acetogénicas son el ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono.
 - iii. Metanogénesis. La fase final en el proceso de degradación anaerobia total de compuestos orgánicos en metano y dióxido de carbono se lleva a cabo por la archaea metanogénica. Ellos usan sólo un número limitado de sustratos, que comprende ácido acético, dióxido de hidrógeno/carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas y monóxido de carbono.
- c. Sistemas de eliminación de nutrientes. Eliminación de compuestos que contienen tanto nitrógeno como fósforo [25].
- i. Desnitrificación. La desnitrificación está mediada por microorganismos desnitrificantes, es decir, bacterias químicas heterotróficas que son capaces de oxidar la materia orgánica con nitrato. El nitrato se convierte a continuación a través de nitrito y óxido de nitrógeno en gas N_2 . Generalmente, los microorganismos desnitrificantes prefieren oxígeno como aceptor de electrones, como último compuesto se obtiene más energía. En una planta de lodos activados, la desnitrificación normalmente ocurre sólo a una concentración de O_2 disuelto de 1 mg/l o inferior. La desnitrificación es un proceso que requiere un donador de electrones heterotrófico.
 - ii. Eliminación biológica del fósforo. En presencia de sulfato, sulfito o tiosulfato, bacterias reductoras de sulfato (BRS), que tienen un espectro de sustrato mucho más amplio, son capaces de utilizar varios productos intermedios del proceso de mineralización anaeróbica. Estas bacterias convierten el sulfato en sulfuro de hidrógeno. Al ser bacterias productoras de hidrógeno los principales productos intermedios del proceso de degradación anaeróbica (H_2 / CH_3COO^-) pueden ser convertidos por ambos BRS y metanógenos.

1.4.1.4 Tratamiento terciario

Su objetivo es la eliminación de contaminantes específicos (compuestos generalmente tóxicos o no biodegradables) o la eliminación complementaria de contaminantes que no se han eliminado suficientemente en el tratamiento secundario. El tratamiento terciario es poco frecuente en los países en desarrollo.

- a. Adsorción. La adsorción es un proceso de transferencia de masa que implica la acumulación de sustancias en la interface de dos fases, tales como, líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido, o de la interfaz líquido-sólido. La sustancia que se está adsorbida es el adsorbato y el material adsorbente se denomina el adsorbente. Las propiedades de adsorbatos y adsorbentes son muy específicas y dependen de sus electores. El sólido universalmente utilizado es el carbón activo, aunque recientemente se están desarrollando diversos materiales sólidos que mejoran las propiedades del carbón activo [26].
- b. Desinfección. La desinfección pretende la destrucción o inactivación de los microorganismos que puedan causarnos enfermedades, dado que el agua es uno de los principales medios por el que se transmiten. Los organismos causantes de enfermedades pueden ser bacterias, virus, protozoos y algunos otros. En el caso de aguas residuales industriales, el objetivo puede ser no solo desactivar patógenos, sino cualquier otro organismo vivo, si lo que se pretende es reutilizar el agua [27].

Todos estos tratamientos han funcionado adecuadamente para aguas biodegradables como las municipales, por lo que se han desarrollado técnicas alternativas, las cuales se han clasificado como tecnologías emergentes. A continuación se muestra un breve resumen de cada tecnología.

1.4.1.5 Tecnologías emergentes

- a. Membranas. Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado. Existen diversos tipos de membranas con configuración y aplicable a diferentes tipos de procesos.

b. Oxidación Química

- i. Incineración: La incineración tiene lugar en fase gaseosa a altas temperaturas (820°C - 1100°C). Su principal característica es una combustión directa con exceso de oxígeno en una llama. El proceso es casi instantáneo. La incineración tiene subproductos de gases (NO_x , SO_2 , HCl , dioxinas, furanos, etc.) y de sólidos (fondo y cenizas volátiles). La tecnología se aplica principalmente para aguas residuales concentradas en la demanda química de oxígeno $\text{DQO} > 100\text{ g/l}$.
 - ii. Oxidación con aire húmedo (WAO): Se puede definir como la oxidación de contaminantes orgánicos en un medio acuoso por medio de oxígeno del aire a temperatura elevada (250 - 300°C) y alta presión (100 - 150 bar). La eficiencia de la mineralización puede ser superior a 99 por ciento y los principales subproductos formados en la fase acuosa después del tratamiento son: acetona, metanol, etanol, piridina y ácido metanosulfónico. La demanda química de oxígeno óptima es de dominio: $50\text{ g/l} > \text{DQO} > 15\text{ g/l}$.
 - iii. Oxidación húmeda catalítica (CWAO): proceso capaz de mineralizar la totalidad de los contaminantes orgánicos junto con compuestos inorgánicos tales como cianuros y amoníaco, puede utilizar aire u oxígeno como agente oxidante. El catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura y presión más moderadas que las de la oxidación con aire húmedo y, por tanto, mejorar el balance económico del proceso [28].
 - iv. Oxidación húmeda supercrítica (SWAO): En los procesos de oxidación húmeda mencionados hasta ahora el oxidante primario debe atravesar la interfase gas-líquido. Si se rebasa el punto crítico del agua (647.096 K , y 22.064 MPa) desaparece la diferencia entre fases a la vez que los coeficientes de transporte alcanzan valores elevados, lo que permite operar con velocidades de oxidación elevadas. De esta forma, los compuestos orgánicos tóxicos y refractarios a la oxidación pueden degradarse con gran eficacia a temperaturas comprendidas entre 400°C - 650°C con tiempos de residencia muy pequeños (30 - 90 s) [29].
- c. Procesos de oxidación avanzada (POA). Se han desarrollado procesos de oxidación avanzada (POA) los cuales son ampliamente utilizados para la separación de constituyentes orgánicos recalcitrantes de las aguas residuales industriales y municipales. Los POA son basados en procesos de destrucción de los contaminantes por medio de sustancias químicas conocidas como radicales

hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), los cuales tienen la propiedad de ser altamente oxidantes. En estos tratamientos los radicales $\cdot\text{OH}$ reaccionan con el contaminante y lo transforman en compuestos inofensivos al ambiente. Una relación de los diferentes tipos de POA's se muestra en la **Tabla 1** [30], [31].

Tabla 1. Clasificación de procesos de oxidación avanzada (POA) [30, 31].

PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	
PROCESOS HOMOGENEOS	PROCESOS HETEROGENEOS
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Ozonización catalítica ($\text{O}_3/\text{Cat.}$)
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) y ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}$)	
Peróxido de hidrógeno y catalizador ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)	
Ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV)	Ozonización fotocatalítica ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$)
Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	
Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	
Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	Fotocatálisis heterogénea ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$)
Ozonización y ultrasonidos (O_3/US)	
Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$)	
Electroquímica, Oxidación electroquímica, Oxidación anódica, Electro-Fenton	

- i. Ozonización en medio alcalino: El ozono es inestable en agua: tiende a descomponerse en una secuencia de reacciones que generan radicales entre los que se encuentra el radical hidroxilo. A valores de pH elevados, la velocidad de auto descomposición de ozono en agua se incrementa y con ella, la velocidad de generación de radicales. En estas condiciones, la oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en el efluente, se produce por la combinación de dos mecanismos: la vía directa que representa la reacción entre la molécula orgánica y el ozono disuelto, y la vía indirecta, mediante la cual los radicales hidroxilo actúan como oxidantes. La energía que se requiere para la síntesis de ozono a partir de aire oscila entre 22 y 33 kWh/kg O_3 , mientras que a partir de oxígeno se reduce a 12-18 kWh/kg O_3 [19].

- ii. Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/ \cdot OH$): La adición de peróxido de hidrógeno combinado con el ozono provoca la iniciación de un ciclo de descomposición que resulta en la formación de un mol de radicales hidroxilo por cada mol de ozono que se descompone:



La ozonización con peróxido de hidrógeno, al igual que la ozonización alcalina, se basan principalmente en la degradación indirecta por vía radicales [32].

- iii. Oxidación con peróxido de hidrógeno. Cuando cataliza en agua el peróxido de hidrógeno puede generar una amplia variedad de radicales libres y otras especies reactivas que son capaces de transformar o descomponer productos químicos orgánicos. El peróxido de hidrógeno se aplica a menudo en combinación con un catalizador o activador. Las especies reactivas formadas en sistemas de cogeneración pueden incluir tanto oxidantes y reductores [33].

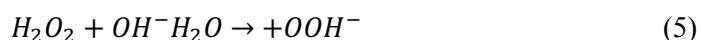
El peróxido de hidrógeno en agua tiene una tendencia a descomponerse en agua y oxígeno, debido a que los productos de reacción son más estables que el propio peróxido de hidrógeno:



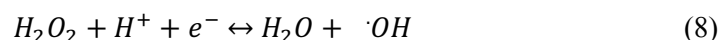
$$\Delta H [kJ mol^{-1}] \quad 2 \times -134.1 \rightarrow 2 \times -237.2 + 0.0 \quad (3)$$

La energía de la reacción de descomposición total es de 206.2 kJmol^{-1} . Sin embargo, la descomposición es muy lenta [34]. La velocidad de descomposición del H_2O_2 aumenta con el valor de pH del medio y con la temperatura de operación.

El H_2O_2 es un ácido débil que se ioniza (4). En medio alcalino, el peróxido de hidrógeno forma el ión perhidroxilo, OOH^- (5). En condiciones de elevada alcalinidad, el H_2O_2 puede descomponerse según la reacción (6) [33].



El peróxido de hidrógeno se produce típicamente en el cátodo y por la descomposición de otros oxidantes en la mayor parte. La producción electrolítica de H_2O_2 requiere la dosificación del gas de oxígeno en la celda electroquímica y una superficie de electrodo adecuado. En medio ácido se muestra la reacción que tiene lugar en la ecuación (7). Según lo indicado por Bard, formarán el radical hidroxilo del peróxido de hidrógeno en el cátodo (8). En solución acuosa una reacción en cadena a continuación, se produce entre el radical hidroxilo y un compuesto orgánico R, que se resumen en las ecuaciones (9-11). Por lo tanto, la principal ventaja de peróxido de hidrógeno es la producción de radical hidroxilo, que reaccionará con los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales [35].



- iv. Métodos ozono-ultravioleta: O_3/UV , H_2O_2/UV y $O_3/H_2O_2/UV$: los fotones UV son capaces de activar las moléculas de ozono. La velocidad de las reacciones fotoquímicas con la materia orgánica puede incrementarse mediante la adición al medio de ozono, peróxido de hidrógeno o mezclas de ambos, debido a que se trata de compuestos que al absorber luz ultravioleta se descomponen para originar radicales. La radiación UV, en el rango de longitud de onda entre 200 y 280 nm. Tanto la fotólisis de ozono (por intermedio de oxígeno) como del peróxido de hidrógeno originan radicales hidroxilo [36].
- v. Peróxido de hidrógeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+}): La interacción entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro se conoce desde el descubrimiento del reactivo de Fenton por H.J.H. Fenton en 1894. Se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual una sal de hierro, habitualmente $FeSO_4$, genera radicales gracias a la interacción del peróxido de hidrógeno con la forma reducida, Fe(II). La velocidad de generación de radicales está determinada por la reacción del Fe(II) con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación [36].

- vi. Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$): La velocidad de degradación con sistemas Fenton resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz Ultravioleta-Visible (longitudes de onda mayores de 300 nm). En estas condiciones, la fotólisis de complejos Fe(III), permite la regeneración de la forma reducida del catalizador favoreciendo el ciclo catalítico [37].
- vii. Oxidación avanzada con ultrasonidos (O_3/US y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$): Los ultrasonidos generan burbujas de cavitación que crecen durante los ciclos de compresión-descompresión hasta alcanzar un tamaño crítico desde el cual transforman la energía en calor. En el interior de las burbujas de cavitación, las condiciones de temperatura y presión pueden alcanzar los 5000°C y 1000 bar, condiciones en las cuales incluso las moléculas de agua se descomponen homolíticamente generando radicales $\cdot\text{OH}$ y $\text{H}\cdot$. Los radicales formados pueden recombinarse de la misma forma o reaccionar con sustancias presentes en el medio de reacción originando su degradación en el caso de tratarse de moléculas orgánicas complejas [38].
- viii. Procesos fotocatalíticos ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$): La oxidación fotocatalítica se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética, en general en la zona del ultravioleta próximo. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, sino que es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo que participan a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica. El principal fotocatalizador es el dióxido de titanio. El dióxido de titanio puede ser activado mediante radiación ultravioleta, lo que permite su funcionamiento como fotocatalizador solar [39].
- ix. Métodos electroquímicos: Los procesos electroquímicos para la oxidación de contaminantes orgánicos se basan en la utilización de energía eléctrica para romper los enlaces de las moléculas. Se clasifican como procesos avanzados de oxidación porque los electrones se transfieren al compuesto orgánico en último extremo mediante la intervención de radicales hidroxilo. La principal ventaja de este tipo de procesos es evitar la introducción de reactivos en disolución. En la oxidación anódica, los compuestos orgánicos se oxidan mediante radicales hidroxilo generados en un ánodo a partir de la oxidación de moléculas de agua. En la oxidación electroquímica, los compuestos orgánicos reaccionan con oxidantes moleculares generados

electroquímicamente, como el peróxido de hidrógeno que se produce en cátodos [40] [41] . En la **Figura 3** se muestra una representación esquemática de una celda para la mineralización de contaminantes.

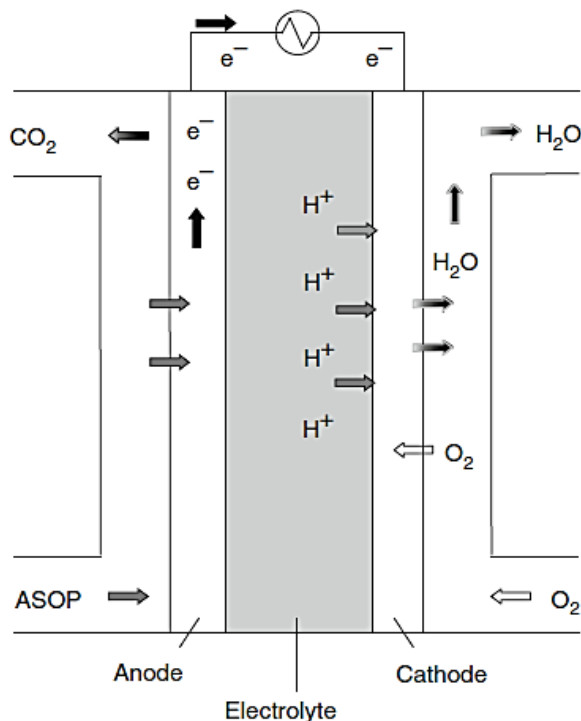


Figura 3. Representación esquemática de una celda para la mineralización de contaminantes, ASOP (Solución acuosa de contaminantes orgánicos) [40, 41].

Los métodos electroquímicos son alternativas muy prometedoras para la degradación de materia orgánica debido a su compatibilidad ambiental, versatilidad, simplicidad y fácil posibilidad de automatización. El rendimiento de oxidación electroquímica depende en gran medida del material del electrodo. Para generar radicales $\cdot\text{OH}$ por electrooxidación, varios tipos de ánodos con alto potencial de oxígeno son adecuados, por ejemplo, los electrodos de tipo DSA con PbO_2 , y el electrodo de diamante dopado con boro (DDB). La oxidación electroquímica con un electrodo de diamante dopado con boro es una de las tecnologías más prometedoras en el tratamiento de los efluentes industriales que contienen compuestos orgánicos [30].

EL electrodo de DDB posee una buena estabilidad química anódica y su aplicación en la electrooxidación de orgánicos como complemento para la mineralización en CO_2 en relación con la densidad aplicada potencial o actual. Un inconveniente importante de la oxidación electroquímica consiste en el consumo de alta energía a la mineralización. La presencia de un

catalizador en el campo eléctrico o la aplicación fotoelectroquímica combinada y directa pueden mejorar la eficiencia del tratamiento con menor consumo de energía [42].

El diamante posee una pobre capacidad de adsorción. La superficie del diamante crea un alto potencial electroquímico para la evolución de oxígeno. Como resultado, la evolución de oxígeno se suprime a potenciales bajos para lograr la evolución de radicales hidroxilo. Una segunda característica importante del diamante es su inercia a la mayoría de los reactivos químicos. Debido a los fuertes enlaces sp^3 en su estructura reticular, este alótropo de carbono es uno de los materiales más duros conocidos y también posee muy alta estabilidad química. Esto significa que el electrodo no se corroe con los oxidantes que genera [43].

El diamante por sí solo no es conductor (aislante) porque no tiene electrones libres. Con el fin de usarlo como un material de electrodo, es necesario doparlo. Lo que el dopaje hace es sustituir otros elementos por el carbono en ciertas posiciones de la red del diamante. Dichas impurezas deben tener un número diferente de electrones de valencia que el carbono. En el caso del boro, este introduce una carga móvil en la red mediante la creación de espacios entre los enlaces; reduciendo la cantidad total de electrones en la red y vaciando el grupo de valencia. En consecuencia, las cargas positivas pueden moverse a lo largo del material (es decir, los electrones fluyen para rellenar los espacios) y de esa forma se lleva a cabo la electricidad. La concentración (boro) dopante no tiene que ser superior a 8000 ppm [43].

El diseño de POAs depende de varios parámetros, entre ellos: la dosificación de reactivo y relaciones con otras sustancias, tiempo de contacto y la configuración del reactor. Las condiciones óptimas tienen que determinarse con referencia al escenario de tratamiento de los intereses [36]. En la **Tabla 2** se muestran algunas ventajas y desventajas de los procesos de oxidación avanzada.

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los procesos de oxidación avanzada POA [44].

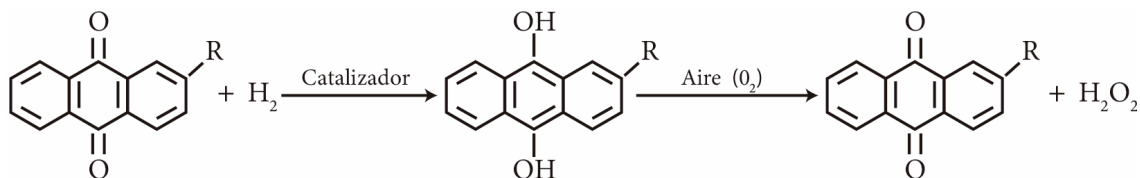
POA	Ventajas	Desventajas
Ozonización en medio alcalino	Tecnología de reactores gas-líquido bien conocida. Flexibilidad para tratar distintos caudales y concentraciones. Fácilmente automatizable	Baja solubilidad del ozono en agua. Posible formación de bromatos. Costo de generación de ozono. Presencia de carbonatos, bicarbonatos y otros neutralizantes de radicales.
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) y (O₃/H₂O₂/·OH)	Eficacia y velocidad de degradación elevadas. Puede utilizarse para degradar la práctica totalidad de los compuestos Tecnología conocida y fácil de automatizar	A las del ozono alcalino se añade el coste del peróxido de hidrógeno.
Métodos ozono-ultravioleta: O₃/UV, H₂O₂/UV y O₃/H₂O₂/UV	La velocidad de oxidación puede ser muy alta Reduce el costo de los reactivos	El costo de la generación de radiación UV es elevado La eficacia de la radiación es baja. La economía del proceso requiere que el compuesto a degradar absorba en el UV.
Peróxido de hidrógeno y catalizador (H₂O₂/Fe²⁺)	Método probado y con amplio desarrollo industrial Eficaz como pretratamiento	Utiliza un catalizador homogéneo. Se generan lodos de hidróxido de hierro. El valor de pH del medio debe ser controlado en un intervalo estrecho. Los ácidos orgánicos pueden secuestrar el hierro.
Foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV)	Reduce la generación de lodos respecto al Fenton clásico. La velocidad de reacción es alta, lo que reduce el tamaño del reactor	Baja eficacia de la radiación Necesidad de controlar estrechamente el valor de pH
Oxidación avanzada con ultrasonidos (O₃/US y H₂O₂/US)	No requiere radiación y reduce el costo de reactivos. Puede combinarse con otros procesos de oxidación	Proceso intensivo en energía Procesos de erosión sonora
Métodos electroquímicos (Oxidación anódica, Electro-Fenton)	Mejoran la eficacia de los procesos Evitan o reducen la necesidad de reactivos	Duración de los electrodos Costo elevado debido a la energía
Procesos fotocatalíticos (O₃/TiO₂/UV y H₂O₂/TiO₂/UV)	Posibilidad de utilización de una fuente de energía limpia. Se puede combinar con otros procedimientos de oxidación	Eficacia reducida si no se utilizan otros reactivos Bajo rendimiento de la radiación. Limitación en la disponibilidad de fotocatalizadores. Limitaciones a la transferencia de materia.

1.5. Electrodos de Diamante Dopado con Boro (DDB)

El diamante es uno de los mejores materiales aislantes pero, cuando se encuentra dopado con boro (DDB), adquiere propiedades electrónicas semimetálicas y es muy útil en mediciones electroquímicas. Los electrodos de DDB poseen varias características tecnológicamente importantes, incluyendo una superficie inerte con propiedades de adsorción bajas, una notable estabilidad a la corrosión incluso en medios ácidos y una amplia ventana de potencial electroquímico. Gracias a estas propiedades, durante la reacción de electrólisis que ocurre en el ánodo de DDB se produce una gran cantidad de radicales hidroxilo (·OH) (son la segunda especie de mayor poder oxidante conocida, que se adsorben débilmente en su superficie, y en consecuencia tiene una alta reactividad para la oxidación orgánica que proporciona la posibilidad de su eficaz aplicación en el tratamiento de aguas residuales [45].

1.6. Peróxido de Hidrógeno

En la actualidad, el peróxido de hidrógeno comercial se genera principalmente mediante dos procesos orgánicos: el primero es de autooxidación, el cual involucra la reducción catalítica de un sustituto de antraquinona y la subsecuente oxidación de la estructura de la quinona con producción del H_2O_2 , como se muestra en la **Figura 4** [46].



Donde R puede ser etil, t-butil, etc.

Figura 4 Proceso general que se utiliza actualmente en la producción peróxido de hidrógeno mediante un proceso orgánico de autooxidación [46].

El peróxido de hidrógeno es un compuesto químico representado con la fórmula empírica H_2O_2 . El potencial de oxidación $E^\circ=1.76\text{V}$ por la reacción media se muestra en la reacción la siguiente reacción:



En soluciones alcalinas, se disocia; mientras que en condiciones altamente ácidas (normalmente no acuosas), puede ser protonado o convertirse en un equivalente del catión hidroxilo.

En el contexto de descomposición, a pesar de sus características de oxidación, el H_2O_2 es un metabolito natural de diversos organismos y al descomponerse, produce oxígeno y agua. Al formarse por la acción de los rayos del sol en el agua, mediante un sistema de purificación natural para nuestro ambiente, no muestra problemas de liberación de gas o residuos químicos asociados como ocurre con otros oxidantes.

La descomposición general del peróxido de hidrógeno se representa de la siguiente manera (reacción 13):



Como se puede observar, este proceso de descomposición es considerado irreversible.

A finales del siglo XX e inicios del siglo XXI, las organizaciones ambientales y sus legislaciones han promovido ampliamente la protección del medio ambiente, enfocando sus esfuerzos en lograr una química verde dirigida a la reducción o eliminación de contaminantes ambientales. Debido a las estrictas regulaciones para minimizar y controlar la contaminación ambiental, actualmente el peróxido de hidrógeno ha ganado gran popularidad ya que, aunado a sus aplicaciones tradicionales y a su uso en aumento en el sector industrial, se está empleando de manera innovadora y versátil en el tratamiento de aguas residuales presentándose como un efectivo oxidante de materia orgánica.

Por otro lado, en el contexto de ventajas competitivas que presenta el peróxido de hidrógeno sobre otros compuestos, como agente oxidante se resumen a continuación:

- El H₂O₂ es comercialmente accesible.
- Es un oxidante versátil, superior al cloro, dióxido de cloro y permanganato de potasio.
- Tiene la capacidad de producir radical hidroxilo vía catálisis, bien sea en presencia o ausencia de radiación [47].
- Es una fuente efectiva de radicales hidroxilos (E°=2.8V), produce 2(*OH) por cada molécula de H₂O₂ [48].

De acuerdo a lo anterior, simplemente ajustando factores como el valor de pH, temperatura, dosis, tiempo de reacción y adición de catalizadores, el H₂O₂ puede oxidar compuestos orgánicos complejos en compuestos más simples, menos tóxicos y biodegradables; razones para convertir su aplicación, en una solución atractiva para el tratamiento de efluentes industriales [32]. En contraste, existen algunas desventajas al trabajar con soluciones de peróxido de hidrógeno en materia de almacenamiento, manipulación, descomposición y corrosividad. Debido a esto, es conveniente su producción continua in situ, presentando la síntesis electroquímica como una alternativa, mediante la siguiente reacción del oxígeno vía dos electrones (reacción 14).



El H₂O₂ posee ventajas sobre el O₃ que es considerado otro de los agentes oxidantes fuertes dentro del tratamiento de aguas residuales, siendo la principal la solubilidad infinita que este presenta en el agua, teniendo una mejor transferencia de masa dentro del proceso. A demás el H₂O₂ se puede electrogenerar de manera in situ durante el proceso de electrooxidación, la eficiencia de su producción depende de la superficie del electrodo, pero generalmente procede con mayor eficiencia en electrodos de carbón, grafito, etc. [49] [50].

1.6.1 Aplicaciones ambientales del peróxido de hidrógeno

Esta sustancia posee propiedades adecuadas para atacar compuestos orgánicos complejos, convirtiéndose en una alternativa atractiva para el tratamiento de contaminantes tóxicos provenientes del sector industrial, donde efluentes nocivos y de gran impacto ambiental son rutinariamente procesados. Desde la prevención de la contaminación hasta su disminución y control, los peróxidos a menudo son aceptados ambientalmente como una solución efectiva a través de oxidaciones químicas, como un suministro de oxígeno y desinfección.

Diversas especies de peróxidos, con su activo contenido de oxígeno, son poderosos agentes oxidantes capaces de destruir los contaminantes sólidos, acuosos y residuos gaseosos más comunes, para dar productos inocuos o fácilmente biodegradables.

El oxígeno activo contenido en el peróxido, también puede ser utilizado para promover la degradación microbiana de especies contaminantes; además, puede ser usado en el tratamiento por sobrecarga a unidades de tratamiento biológico, así como en descarga de agua de lluvia y en remediación de suelo contaminado.

1.6.2 Aplicación en procesos de oxidación avanzada

Para dar respuesta a la problemática ambiental que vive nuestra población actual y futura, en materia de aguas contaminadas; se han desarrollado procesos viables conocidos como Procesos de Oxidación Avanzada (POA) encaminados a su remediación y descontaminación. Dichos procesos están basados en la formación de radicales hidróxilo ($\cdot\text{OH}$), los cuales tienen la capacidad de producir cambios en la estructura química de los compuestos orgánicos, debido a su potencial estándar de reducción ($E= 2.8 \text{ V}$).

El uso del peróxido de hidrógeno para el tratamiento de agua tiene la gran ventaja de que se encuentra en estado líquido y esto representa un enorme potencial ya que la facilita la transferencia de masa, que en comparación con otros reactivos como el ozono, el cual está en fase gaseosa, representa una limitante. Esta característica entonces le permite que su disponibilidad en el seno del agua a ser tratada sea abundante. Ahora bien, haciendo una revisión bibliográfica disponible sobre el uso directo de peróxido de hidrógeno en el tratamiento de agua, se puede apreciar que resulta escasa. Los esfuerzos de aplicación están orientados a un uso indirecto, es decir, como un catalizador de reacciones de oxidación, siendo la más conocida la reacción de Fenton.

El peróxido de hidrógeno está formado por los elementos esenciales de la molécula del agua, por lo que, lo convierte en un compuesto con la ventaja de formar productos de descomposición como el oxígeno e hidrógeno, o una combinación de estos dos elementos, lo que es muy conveniente para el tratamiento de agua, ya que no se genera un subproducto por parte de ese reactivo. Es por ello, que se deben de realizar mayores esfuerzos en la investigación con el fin de aprovechar este compuesto como generador de radicales hidroxilo de una forma rápida y segura, ya que estos radicales pueden oxidar a la materia orgánica presente en el agua residual.

Los procesos de oxidación avanzada muestran gran efectividad para moléculas aromáticas, gracias a la sustitución no selectiva de aromáticos electrofilicos del radical hidroxilo, llevando finalmente las reacciones de apertura del anillo [51].

Dentro de sus principales ventajas, destaca el no ser un oxidante selectivo ya que reacciona con toda la materia orgánica presente en el agua contaminada o efluente a tratar, logrando una degradación parcial (conversión de contaminante a productos de oxidación intermedios) o mineralización completa (conversión CO_2 , agua e iones inorgánicos) como lo muestra la **Figura 5** [52].

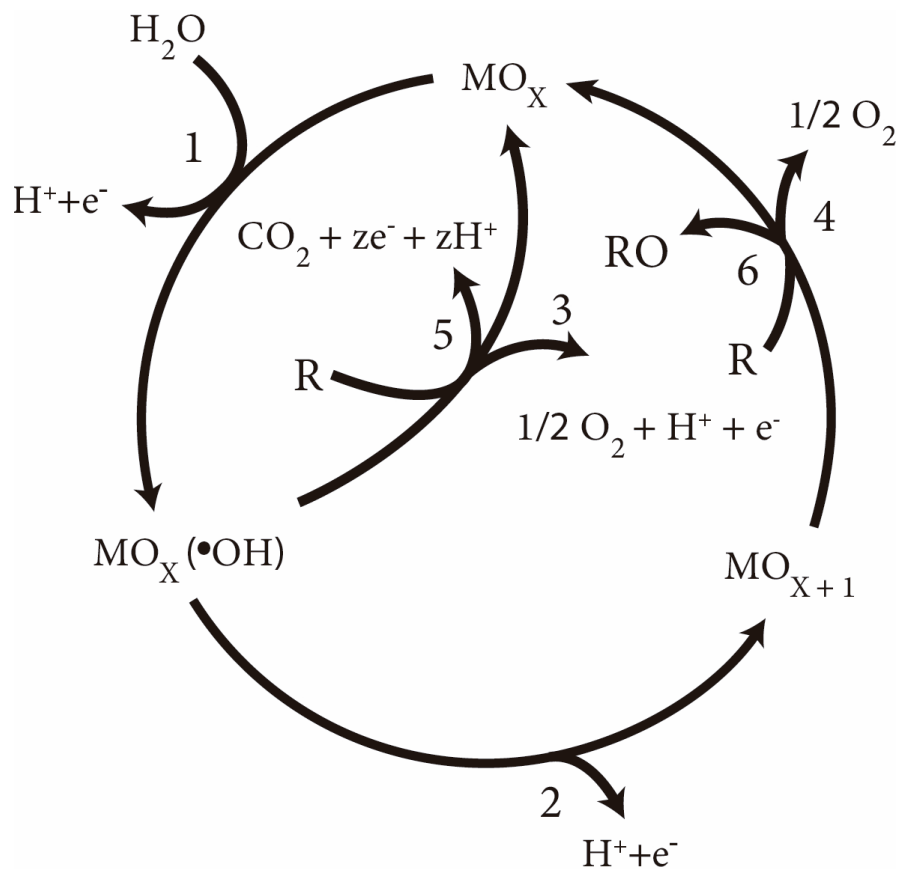


Figura 5. Esquema general de la conversión electroquímica [6] / conversión [5] de compuestos orgánicos con evolución de oxígeno simultánea [3,4]: [1], descarga H₂O; y [2] transición del [•]O al [•]OH de la estructura del ánodo [52].

Dentro de los POA's, destaca el uso del peróxido de hidrógeno como reactivo químico principal, ya que presenta un perfil versátil al actuar como reductor u oxidante, debido a su potencial estándar ($E_{H_2O_2 / H_2O} = 1,763 \text{ V vs SHE}$) [53] y es considerado como un agente oxidante amigable y sustentable con el ambiente, ya que sus subproductos de oxidación son oxígeno y agua [54]. La explicación de este rol tan importante del peróxido de hidrógeno dentro de los POA's, se debe a su carácter ácido débil y sus propiedades oxidativas, las cuales se originan a partir de sus enlaces covalentes (oxígeno-oxígeno y dos moléculas de oxígeno-hidrógeno). En la **Tabla 3** se presentan los principales POA's, utilizando el peróxido de hidrógeno (H₂O₂).

Tabla 3. Principales procesos de oxidación avanzada donde se utiliza el peróxido de hidrógeno [17].

Principales Procesos de Oxidación Avanzada
<p>Sin aporte de energía externo</p> <p>Oxidación con peróxido de hidrógeno (O₃/ H₂O₂)</p> <p>Peróxido de hidrógeno y catalizador (H₂O₂/ Fe⁺²)</p>
<p>Con aporte de energía externo</p> <p>Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H₂O₂/ UV)</p> <p>Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (O₃, H₂O₂/ UV)</p> <p>Peróxido de hidrógeno y ultrasonido (H₂O₂/ Ultrasonido)</p>
<p>Electroquímica</p> <p>Oxidación electroquímica</p> <p>Oxidación anódica</p> <p>Electro-Fenton</p>
<p>Procesos Heterogéneos</p> <p>Fotocatálisis heterogénea (H₂O₂/ TiO₂/UV)</p>

CAPÍTULO 2
JUSTIFICACION, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2. JUSTIFICACION, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Justificación

En México la gestión de aguas residuales ha cobrado mayor importancia en los últimos años; uno de los objetivos en materia de agua por parte de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) es aumentar el porcentaje de aguas residuales tratadas con respecto a las colectadas. Eso con el fin de propiciar beneficios a la salud y bienestar social, así como de proteger los recursos naturales.

Existen diferentes tipos de contaminantes en el agua, de los cuales solo un pequeño porcentaje se encuentra regulado en la normatividad mexicana. Organizaciones mundiales como la OMS, la US-EPA o la UE han numerado diferentes compuestos químicos como contaminantes emergentes, es decir que no se encuentran regulados en su totalidad y que pueden causar efectos adversos a la salud humana y el ambiente. Los compuestos fenólicos como el 4-cloro fenol (4-CF) y Nonil fenol etoxilado 10 (NP₁₀EO), están clasificados como químicos disruptores endocrinos (DE) (tipo de contaminantes emergentes); los cuales son sustancias exógenas que alteran las funciones del sistema endocrino. En lugares como Estados Unidos, China y la Unión Europea estos compuestos han sido objeto de regulaciones, pero en México aún no se ha normado su uso.

Los compuestos fenólicos se han encontrado en aguas superficiales principalmente en las aguas residuales industriales y municipales, donde afectan a la vida silvestre en las zonas de descarga aledañas a estas. Su principal afectación ambiental es el cambio en las especies acuáticas debido a la persistencia y bioacumulación de estos compuestos. La presencia de 4-CF y NP₁₀EO es difícil de eliminar con los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales, por lo que el reúso de agua para consumo humano podría causar afectaciones reproductivas, inmunológicas, del sistema nervioso entre otras.

En los últimos años se han desarrollado procesos de oxidación avanzada para la remoción de 4-CF y NP₁₀EO en el agua. El presente trabajo propone la degradación del 4-CF y NP₁₀E (como muestra sintética) mediante un método sustentable de oxidación avanzada. Este consiste en un acoplamiento de electrooxidación con un electrodo de diamante dopado con boro (DDB) utilizado como ánodo y la adición de H₂O₂ como agente catalizador al inicio del proceso. El H₂O₂ al catalizar en agua será capaz de mejorar la generación de radicales libres, los cuales aumentarán la eficiencia del proceso.

2.2 Hipótesis

Al aplicar un método de electrooxidación avanzada empleando un electrodo de diamante dopado con boro (DBB) como ánodo y la adición de H_2O_2 como agente catalizador es posible degradar el 80% de 4-cloro fenol (4-CF) y 90% Nonil fenol etoxilado 10 (NP₁₀EO) presentes en agua sintética.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Desarrollar un método acoplado electroquímico- H_2O_2 para la degradación de 4-cloro fenol (4-CF) y Nonil fenol etoxilado 10 (NP₁₀EO) presentes en una agua sintética.

2.3.2 Objetivos específicos

- a. Determinar las concentraciones de 4-cloro fenol (4-CF) y Nonil fenol etoxilado 10 (NP₁₀EO) para la preparación de las muestras sintéticas a utilizar en los métodos electroquímicos.
- b. Aplicar un método de electrooxidación con electrodos de DDB, a diferentes densidades de corriente (11.11 y 16.66 mA/cm²) y valores de pH (2.3, 4.5 y 7) de la solución acuosa utilizando H_2SO_4 0.05M como electrólito de soporte.
- c. Aplicar peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente catalizador a diferentes dosis (250 μ L, 440 μ L y 1mL a mejores condiciones de electrooxidación encontradas (valor de pH y densidad de corriente).
- d. Integrar el método de electrooxidación acoplado utilizando un electrodo de DDB como ánodo y peróxido de hidrógeno como catalizador inicial en la generación de radicales $\cdot OH$.
- e. Proponer un mecanismo de degradación del 4-cloro fenol (4-CF) y Nonil fenol etoxilado 10 (NP₁₀EO) empleando el electrodos de DDB como ánodo y peróxido de hidrógeno como catalizador.

CAPÍTULO 3
METODOLOGÍA

3. METODOLOGÍA

3.1 Métodos y Materiales

La metodología seguida para el desarrollo de la investigación se realizó en tres etapas de acuerdo al diagrama de flujo mostrado en la **Figura 6**.

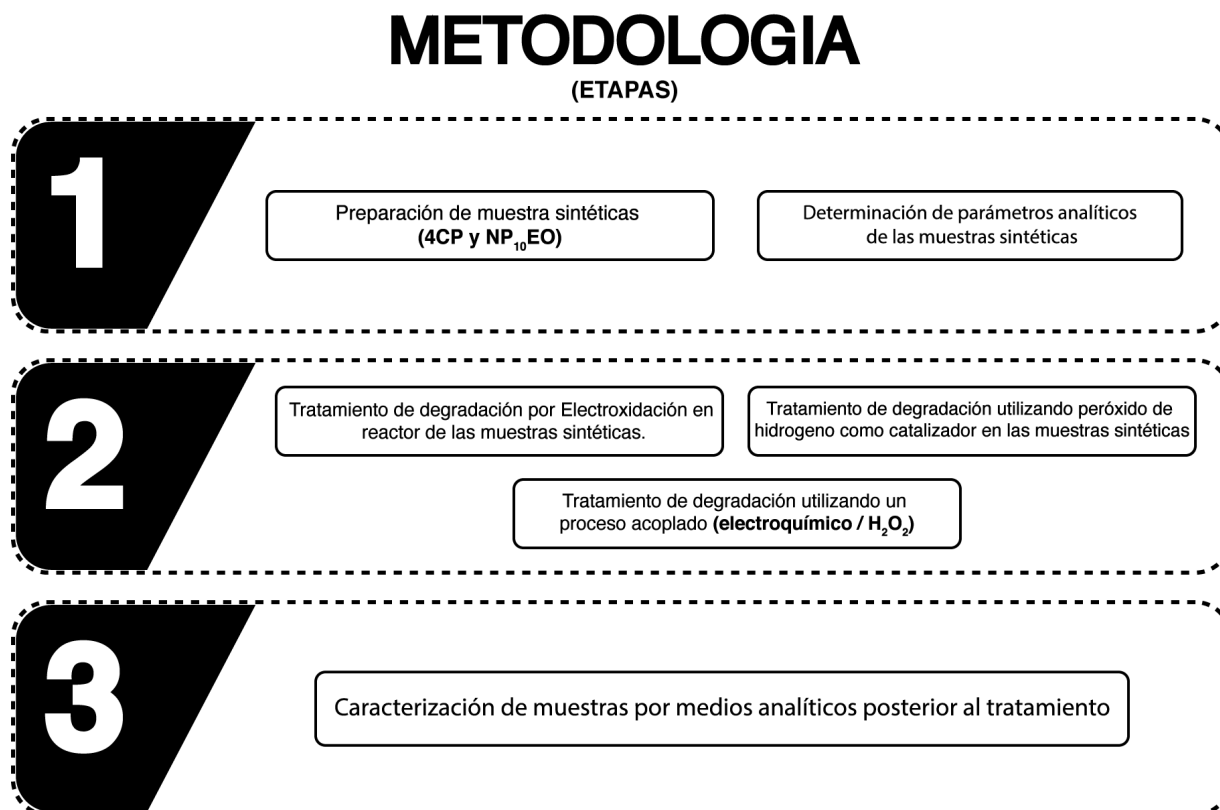


Figura 6. Etapas de la metodología propuesta en el proceso de investigación (elaboración propia).

3.2 Diseño experimental y análisis estadístico

Para establecer las condiciones óptimas del sistema y así evaluar la eficiencia y factibilidad del método planteado, se llevo acabo un diseño experimental, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 4. Diseño experimental realizado en la investigación (elaboración propia).

PROCESO		VARIABLE	NIVELES		
ACOPLADO	OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA	Valores de pH	2.3	4.5	7
		Densidad de corriente	0 mA/cm ²	11.11 mA/cm ²	16.66 mA/cm ²
		Peróxido de hidrógeno	250 µL	440 µL	1mL

De acuerdo a la **Tabla 4** se estableció un diseño factorial 3^3 donde hay 3 niveles y 3 variables como factores de estudio como son: valores de pH, densidad de corriente y concentración de peróxido de hidrógeno.

Primeramente, se llevó a cabo el proceso de oxidación electroquímica con el electrodo de DDB como ánodo, con la finalidad de encontrar los valores óptimos de las variables propuestas como lo son: valores de pH y densidad de corriente. Una vez encontrados estos valores, se realizó el proceso de degradación acoplado, experimentando con la variable de peróxido de hidrógeno hasta encontrar la concentración óptima. La variable de respuesta en este caso es la concentración respecto al tiempo. Todo este proceso es realizado con la molécula de 4-CF utilizándola como molécula modelo; posteriormente es llevado a cabo el mismo proceso con la molécula de NP₁₀EO. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

Los datos del diseño experimental fueron analizados utilizando el Software STATGRAPHICS® Centurion, sin embargo; debido a la asimetría de los valores de las variables no es posible ajustarlo a alguno pre-existente.

3.3 Etapa 1: Preparación de muestras sintéticas y determinación de pruebas analíticas

3.3.1 4-Cloro Fenol

La preparación de la muestra sintética con una concentración de 100 mg/L de 4 CF fue preparada a partir de una solución madre de 1000 mg/L, utilizando un reactivo del proveedor Sigma-Aldrich con una pureza de 99.0%.

- a) La muestra sintética se aciduló con ácido sulfúrico (electrolito soporte) para obtener un valor de pH=2.3 y después fue neutralizada con hidróxido de sodio para ajustarla a valores de pH=4.5 y pH=7

3.3.2 Nonilfenol etoxilado 10 (NP₁₀EO)

La solución de NP₁₀EO se preparó con agua destilada a una concentración de 500 ppm's y se tomó una alícuota de 100ml /L agua para obtener solución de 50ppm's. .

- a) La muestra sintética se aciduló usando H_2SO_4 como electrolito soporte para obtener un valor de $pH=2.3$. El $NP_{10}EO$ utilizado fue de producto comercial llamada TERGINOL® NF-10 Surfactante de Dow Chemical.

Las concentraciones fueron determinadas utilizando el espectrofotómetro UV/VIS ParkinElmer Lambda 25. Las curvas de calibración obtuvieron un coeficiente de correlación (r^2) 0.999. La máxima absorbancia obtenida para el 4-CF fue de 280 nm y para el $NP_{10}EO$ de 274 nm.

Adicional, se realizó la cuantificación de la demanda química de oxígeno (DQO) de los compuestos fenólicos usando viales de digestión de 3-150mg/L marca HACH, así como el reactor digestor marca Thermo Scientific ORION COD125 y las mediciones espectrofotométricas en el equipo HACH DR5000. La metodología estándar utilizada es la que indica la Asociación Estadounidense de Salud Pública (APHA)

Las lecturas de cuantificación de los compuestos fenólicos fueron desarrolladas por triplicado y las muestras sintéticas del 4-CF y $NP_{10}EO$ se almacenaron a $4^\circ C$, en frascos de vidrio de ámbar.

3.4 Etapa 2: Degradación de compuestos fenólicos

La degradación de los compuestos fenólicos se realizó mediante tres procesos experimentales distintos. Estos procesos fueron realizados utilizando como modelo el 4-CF (4-Cloro Fenol), determinando las mejores condiciones de operación y posteriormente realizar la degradación del Nonilfenol etoxilado 10 ($NP_{10}EO$), utilizando las mismas condiciones experimentales.

3.4.1 Electrooxidación con un electrodo DDB como ánodo

El proceso de electrooxidación se llevó a cabo en un reactor cilíndrico, tipo “batch”. Las celdas de reactor están compuestas por un electrodo de DDB como ánodo (la película de DDB esta soportada sobre un sustrato de niobio), así como un electrodo de acero inoxidable utilizado como cátodo; cada electrodo mide 18.0 cm por 2.5 cm con una superficie de 45 cm^2 . **Figura 7.**

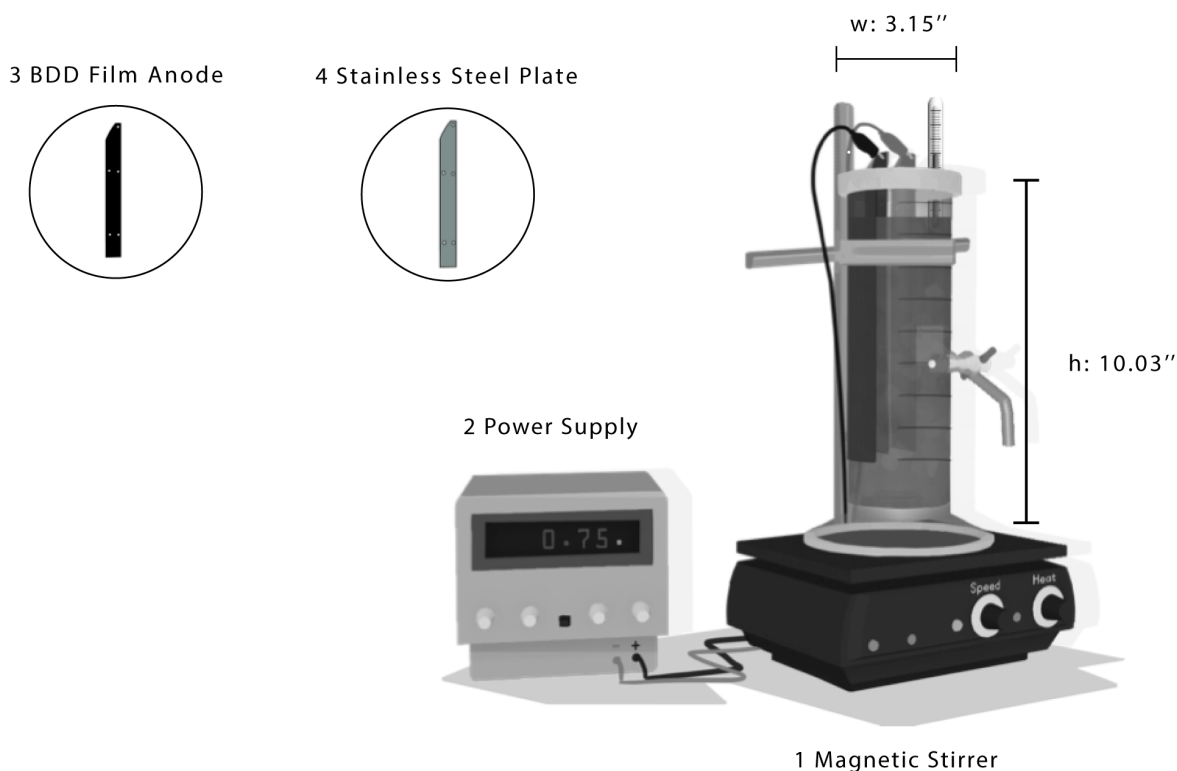


Figura 7. Sistema electroquímico tipo batch utilizado en el proceso de degradación integrado por un electrodo de DDB como ánodo (la película de DDB esta soportada sobre un sustrato de niobio), así como un electrodo de acero inoxidable utilizado como cátodo (elaboración propia).

La capacidad del reactor es de 1.25 L, permitiendo utilizar 1.1 L para la solución de prueba, utilizando H_2SO_4 0.05M como electrólito soporte (acorde con el diseño factorial 3^3 correspondiente a cada una de las etapas experimentales). Una fuente de energía de corriente continua se suministró al sistema con 0.50 y 0.75 A, lo cual corresponde a densidades de corriente de 11.11 y 16.66 mA/cm^2 . La corriente fue suministrada y controlada por una fuente de poder (GW Modelo GPS-3030D) operada bajo potencial abierto. El medio de reacción se mantuvo en todo momento a temperatura ambiente (20 ± 5 °C), con agitación constante con un agitador magnético. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

3.4.2 Oxidación con Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2)

Se usó H_2O_2 grado analítico del proveedor HYCEL al 30 % de pureza a condiciones de temperatura ambiente (20 ± 5 °C). Los experimentos de peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) se realizaron en un reactor de vidrio de 1.25 L de capacidad. El H_2O_2 en solución será suministrado por una micropipeta marca Accumax 100-1000 μL . La concentración del H_2O_2 utilizada en el proceso experimental fue de 250 μL , 440 μL y 1mL. Se monitoreo la reacción durante todo el tiempo de proceso. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

3.4.3 Acoplamiento electroquímico – peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

Para el sistema combinado se instaló un electrodo de DDB como ánodo y un electrodo de acero inoxidable como cátodo dentro del reactor de electrooxidación. La solución de los compuestos fenólicos 4-CF y NP₁₀EO fue de 1.1L. El H₂O₂ se agregó tomando las mejores condiciones encontradas en la sección 3.4.1. Las muestras fueron tomadas en los mismos intervalos y se analizaron de la misma manera. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

3.5 Etapa 3: Análisis post-tratamiento

El análisis de las muestras post-tratamiento fueron los siguientes:

3.5.1 Determinación de valores de pH: Durante los tratamientos de los compuestos fenólicos se trabajó con un valor de pH óptimo de 2.3, este valor de pH fue favorecido y optimizado para la molécula del 4-CF y posteriormente utilizada para la degradación del NP₁₀EO. Durante todos los tratamientos de degradación se determinaron los valores de pH, para observar y analizar el comportamiento de la degradación de los compuestos fenólicos. Este parámetro, fue determinado con un potenciómetro MeterLab, modelo PHM210. Previo a realizar las mediciones de valores de pH el equipo fue calibrado con soluciones buffer estándar de valores de pH 4, 7 y 10 marca J.T. Baker.

3.5.2 Determinación de conductividad: Para realizar este análisis se utilizó un equipo MeterLab[®] ION450 Marca HACH, el cual fue calibrado con soluciones patrón antes de realizar los análisis correspondientes.

3.5.3 Demanda Química de Oxígeno (DQO): Para el análisis de DQO, las muestras fueron procesadas usando viales de digestión 3-150mg/L marca HACH y colocadas en un digestor Thermo Scientific ORION COD 125 y posteriormente medidas en el espectrofotómetro HACH DR5000 siguiendo los procedimientos y métodos de la American Public Health Association (APHA).

3.5.4 Espectroscopía de UV/Vis: Para el análisis por UV/Vis se utilizó un Espectrofotómetro UV/Vis marca ParkinElmer Lambda 25 para medir la absorbancia de manera directa usando una longitud de onda de 200 a 500 nm. Las muestras fueron leídas por triplicado. La curva de calibración tuvo un coeficiente de relación (r^2) de 0.999. La máxima absorbancia para el 4-CF fue a 280 nm mientras que para el NP₁₀EO fue a 274 nm.

3.5.5 Voltamperometría Cíclica (VC): Los análisis de 4-CF y NP₁₀EO fueron leídos antes y después de los tratamientos. Los análisis fueron realizados utilizando un sistema de 3 electrodos (electrodo de trabajo de DDB, electrodo de carbono y electrodo de referencia de Ag/AgCl). El equipo utilizado para realizar los análisis fue un potencióstato-galvanostato AUTOLAB 302N. La celda voltamétrica se mantuvo a temperatura ambiente y el oxígeno fue desplazado burbujeando nitrógeno a través de la solución por 10 minutos previo a realizar los análisis.

3.5.6 Determinación de Peróxido de Hidrógeno: Las determinaciones de peróxido residual fueron realizadas utilizando el kit de prueba marca HACH[®]. El principio de este método es que H₂O₂ es oxidado de yodo a yoduro en la presencia de ácido y un catalizador de molibdato. El yodo es titulado con solución de tiosulfato incorporando almidón como indicador.

3.5.7 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución: Para determinar la remoción de los compuestos fenólicos se usó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución equipado con UV/Vis. Los datos fueron analizados usando software chromeleon[®]. La columna que se utilizó fue Thermo Scientific Accucore C-18.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS


4. RESULTADOS

En el apartado 4.1 se muestra la carátula del primer artículo publicado a partir de los resultados obtenidos en la parte experimental, donde se evaluaron las condiciones óptimas, en términos de variables de valores de pH y densidad de corriente en un proceso de electrooxidación utilizando un electrodo DDB como ánodo y un electrodo de acero inoxidable como cátodo, así como en el proceso de manera acoplado utilizando cantidades catalíticas de peróxido de hidrógeno en el tratamiento de compuestos fenólicos (4-CF y NP₁₀EO). El artículo fue publicado en la revista CHEMELECTROCHEM 2019, 6, 2264 – 2272, doi.org/10.1002/celc.201900174; teniendo un factor impacto de 4.154 y se encuentra indizada en Online ISSN: 2196-0216.

En el apartado 4.2 se encuentra el e-mail de recepción del segundo artículo, por parte del editor de la revista Materials donde fue enviado para ser evaluado. En este artículo se realiza el estudio de degradación del azo dye carmoisine (acid red 14) en solución acuosa usando un proceso secuenciado electrooxidación-plasma. Como resultado el proceso secuenciado mineraliza completamente la molécula de colorante. Este artículo fue publicado en la revista MATERIALS 2020, 13(6), 1463, doi.org/10.3390/ma13061463; cuyo factor de impacto es de 3.057 y está indizada en ISSN (electronic): 1996-1944.

Finalmente, se encuentra el e-mail de recepción del tercer artículo, por parte de la revista FUEL donde fue enviado para ser evaluado. En este artículo se realizó el estudio de degradación del NP₁₀EO aplicando un tratamiento combinado secuenciado electrooxidación-gamma. El artículo fue aceptado y publicado en la revista FUEL 2021, 283, 118929, doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118929; cuyo factor impacto es de 5.578 y se encuentra indizada en Online ISSN: 0016-2361.

4.1 Artículo Publicado

 DOI: 10.1002/celc.201900174

CHEMELECTROCHEM
Articles

Catalytic Effect of Hydrogen Peroxide in the Electrochemical Treatment of Phenolic Pollutants using a BDD Anode

Héctor Barrera,¹ Gabriela Roa-Morales,¹ Patricia Balderas-Hernández,¹ Carlos E. Barrera-Díaz,^{4,5} and Bernardo A. Frontana-Urbibe^{4,6}

Phenolic pollutants are recalcitrant substances that cannot be removed from wastewater using the current treatments. In this study, degradation of phenolic pollutants was studied on the basis of the application of hydrogen peroxide during the electrooxidation process using BDD as anode (EO-H₂O₂ coupled process). The process was optimized using 4-chlorophenol (4-CP) as model compound and later an emerging pollutant, Nonylphenol Ethoxylate-10 (NP₁₀EO), was degraded using the optimized experimental conditions found. To ascertain treatment effectiveness, experiments with hydrogen peroxide (H₂O₂), electrooxidation (EO) and EO-H₂O₂ (coupled process) were carried out. The variables considered in this investigation were pH, current density, quantity of H₂O₂ and reaction time. It was observed that the coupled process (EO-H₂O₂) increases degradation efficiency, reaching 81.9% for 4-CP and 94.2% for NP₁₀EO. UV-Vis spectrophotometry, COD and HPLC analysis verified these results. The results of the analysis by cyclic voltammetry after the EO-H₂O₂ coupled process indicate that pollutants in the solution were efficiently oxidized. It was concluded that small amounts of hydrogen peroxide (250 µL 30% w/v solution per 1 L) are sufficient to attain good results; larger amounts of H₂O₂ produce inhibitory effects during degradation. The slow cathode (SS) oxidation during the experiments was confirmed by XPS and ATR-FTIR analysis.

1. Introduction

Phenolic pollutants are compounds of a great industrial importance for the development of cleaning products, detergents and sanitizers.¹ However, they are quite difficult to remove from the environment due to their persistence, low biodegradability and toxicity. The fact that their large production and exposure to the environment is common in industrial wastewaters, for example the nonylphenol ethoxylates (NPEOs) have an annual consumption estimated at 123,000–160,000 t in the U.S.² Justifies the need to find a method for their degradation.

In this context, the mineralization of phenols is a priority for environmental protection, because they can be found in surface and groundwater sources considering their half-life time, for example, chlorophenols in the water are stable at least 3.5 months.^{3,4} Therefore, several investigations have been carried out in order to eliminate 4-chlorophenol (4-CP) applying different electrochemical methods as Electro-Fenton, Photo-electro-Fenton and Persul-Coagulation process.⁵ In addition to coupled treatments such as Electrochemical reduction-oxidation,⁶ Fenton Oxidation,⁷ Catalytic Oxidation,⁸ Nanoparticles.⁹ In these studies, the oxidation of chlorophenols achieves the mineralization of organic compounds obtaining a percentage removal in the range of 60–85%. Nevertheless, in some of these treatments, residues such as sludge are generated, increasing the cost associated in the process.

Likewise, the nonylphenol ethoxylate, with 10 ethoxy group linked to the aromatic ring (NP₁₀EO) is denoted NPE₁₀ is one of the most common nonionic surfactants. This way, the NPEOs have been used for more 40 years as detergents, emulsifiers, wetting agents, and dispersing agents.^{10,11} These substances are considered endocrine-disrupting chemicals, which are substances that alter the normal functioning of the hormonal system of mammals, fishes, and amphibians.^{12–14} It is worth mentioning that the endocrine disrupting activity caused by NPEOs-degradation products, appears to increase as the molecular weights of the breakdown products decrease. In addition, the presence of NPEOs in biological treatment plants causes various problems, owing to its ability to produce foam, which decrease the oxygen-transfer capacity and disturbs the processes of primary sedimentation therefore rendering biodegradation inefficient and incomplete. Its biodegradation and/or hydrolysis produces one or more ethoxyated groups in NPEOs, yielding intermediate products with a lower number of ethoxyated units and finally, nonylphenol (NP)¹⁵ which is a typical compound.

¹ H. Barrera, Dr. G. Roa-Morales, Dr. P. Balderas-Hernández, Dr. C. E. Barrera-Díaz, Dr. B. A. Frontana-Urbibe
Centro Científico de Investigación de Química Sustentable (CCQS UMSA) México

² Centro Toluca Altabambas, km 14.5, C.P. 52030 Toluca, Estado de México México

³ E-mail: ubarrera@ccqs.umsa.mx

⁴ B. A. Frontana-Urbibe
Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto de Química
Ciudad de México

⁵ Ciudad de México, 06710 México

⁶ Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/celc.201900174>

⁷ An invited contribution to a Special Collection dedicated to Trends in Synthetic Chemistry for Electrochemical Applications

ChemElectroChem 2019, 6, 2264–2272 | Wiley Online Library

2264

© 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

4.2 Artículos enviados

[Materials] Manuscript ID: materials-642788 - Article Processing Charge Confirmation Recibidos x

Tom Zhou <tom.zhou@mdpi.com>

30 oct. 2019 22:56

para Carlos, mí, Julián, Aarón, Bernardo, Pedro, Materials ▾

inglés ▾ > español ▾ [Traducir mensaje](#)

[Desactivar](#)

Dear Dr. Barrera-Díaz,

Thank you very much for submitting your manuscript to Materials:

Journal name: Materials

Manuscript ID: materials-642788

Type of manuscript: Article

Title: Electro-oxidation - plasma treatment for azo dye Carmoisine (Acid Red 14) in an aqueous solution

Authors: Hector Barrera, Julián Cruz-Olivares, Aarón Gómez-Díaz, Bernardo Frontana-Urbe, Pedro Reyes-Romero, Carlos Barrera-Díaz *

Received: 30 October 2019

E-mails: hectorbarreragonzalez@gmail.com, jcruzolivares@gmail.com, aaron_kfg@hotmail.com, bafrontu@unam.mx, pgrr.uaemex@gmail.com, cebarrerad@uaemex.mx

Environment-Friendly Electrochemical Processes

https://www.mdpi.com/journal/materials/special_issues/Environment-Friendly_Electrochemical_Processes

Submission Confirmation Recibidos x



Fuel <eesserver@eesmail.elsevier.com>

mié., 18 mar. 13:08



para cbd0044, mí, bafrontu, JBecerrilB, JBarriosP, fernando.urena ▾

inglés ▾ > español ▾ [Traducir mensaje](#)

[Desactivar para: inglés x](#)

*** Automated email sent by the system ***

Fuel

Title: Degradation of Nonylphenol Ethoxylate 10 (NP10EO) in a Synthetic Aque-ous Solution Using a Combined Treatment: Electrochemical-Gamma Irradia-tion

Authors: Hector Barrera; Bernardo Frontana-Urbe; Fernando Ureña; Jose Antonio Barrios; E. Becerril-Bravo; Carlos E. Barrera-Díaz, Ph.D.

Article Type: VSI:IMCCRE 2020

Dear Dr. Carlos E. Barrera-Díaz,

Your submission entitled "Degradation of Nonylphenol Ethoxylate 10 (NP10EO) in a Synthetic Aque-ous Solution Using a Combined Treatment: Electrochemical-Gamma Irradia-tion" has been received by Fuel.

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <https://ees.elsevier.com/ifu/>.

Your username is: cbd0044@yahoo.com

If you need to retrieve password details, please go to: http://ees.elsevier.com/ifu/automail_query.asp

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

Thank you for submitting your work to this journal. Please do not hesitate to contact me if you have any queries.

Kind regards,

CAPÍTULO 5
DISCUSIÓN GENERAL

5. DISCUSION GENERAL

El uso de compuestos fenólicos es de gran importancia a nivel industrial; sin embargo, estos son difíciles de remover del medio ambiente por su persistencia y baja biodegradabilidad. En este contexto, la mineralización de estos compuestos fenólicos es una prioridad para la protección ambiental. Debido a lo anterior, se han realizado investigaciones para lograr la eliminación y/o degradación de estos compuestos fenólicos aplicando diferentes métodos electroquímicos solos o acoplados. En estos estudios la oxidación de los compuestos obtienen un porcentaje de remoción del 60-85%; sin embargo, en algunos de estos tratamientos residuos sólidos son generados incrementando considerablemente el costo del proceso.

El uso de procesos avanzados de oxidación es una atractiva alternativa para degradar los contaminantes orgánicos, ya que estos han sido reportados de ser relativamente simples, fáciles de controlar y como resultado un alto grado de oxidación de las molécula y compatibilidad con el ambiente. Adicional, que la mayoría de las especies oxidantes, el radical hidroxilo puede ser producido durante la electrooxidación sobre el ánodo DDB por medio de la oxidación del agua. Por lo anterior, la oxidación electroquímica usando electrodos de DDB es una de las tecnologías de procesos avanzados más eficientes para la remoción de compuestos orgánicos del agua residual.

Por otro lado, el peróxido de hidrógeno es considerado un compuesto amigable al medio ambiente, ya que este no genera residuos sólidos como otros agentes oxidantes. De igual manera, el peróxido de hidrógeno es un reactivo versátil, ya que puede actuar como oxidante o como reductor. De igual manera el peróxido de hidrógeno ha sido ampliamente usado en el tratamiento de aguas residuales para la destrucción de una gran variedad de compuestos orgánicos.

En el presente estudio, se realiza un proceso acoplado del peróxido de hidrógeno en cantidades catalíticas a la oxidación electroquímica de compuestos fenólicos (4-CF y NP₁₀EO) en solución acuosa con el objetivo de incrementar la eficiencia de degradación; donde se evaluaron las condiciones óptimas, en términos de variables de valores de pH y densidad de corriente en un proceso de electrooxidación utilizando un electrodo DDB como ánodo y un electrodo de acero inoxidable como cátodo.

Esta investigación obtiene en el proceso acoplado un porcentaje de abatimiento en condiciones óptimas (densidad de corriente 16.6 mA cm⁻², valores de pH 2.3 y 0.25mL/L de H₂O₂) de remoción de 81.9% para el 4-clorofenol y 94.3% para el Nonilfenol etoxilado 10 obteniendo mejores resultados que otros tratamientos reportados previamente bajo las mismas condiciones. Espectrofotometría UV/Vis, DQO, análisis de cromatografía de líquidos (HPLC) y voltamperometría cíclica confirman estos resultados; así mismo, este es un tratamiento de fácil operación, bajo impacto ambiental y escalable para otros compuestos orgánicos fenólicos.

Finalmente, la reactividad del peróxido de hidrógeno durante la electrooxidación actúa como un promotor de formación de radicales hidroxilo en la solución, dando rutas paralelas y simultáneas para la degradación de compuestos orgánicos, además de los radicales hidroxilo fisisorbidos sobre la superficie del electrodo de diamante dopado de boro (DDB) dando como consecuencia un incremento en la eficiencia de la degradación de los compuestos en estudio. Los análisis de AFM fueron utilizados para caracterizar y visualizar el área superficial del electrodo de BDD, la oxidación del electrodo de acero inoxidable durante los experimentos fueron confirmados por medio de los análisis de XPS.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

- Los compuestos fenólicos pueden ser degradados de una manera eficiente por medio de un tratamiento de oxidación electroquímica, usando peróxido de hidrógeno como reactivo en cantidades catalíticas adicionado durante la electrólisis.
- Esta investigación obtiene un tratamiento de proceso acoplado que da un porcentaje de abatimiento en condiciones óptimas (densidad de corriente 16.6 mA cm^{-2} , valores de pH 2.3) y 0.25 mL/L de H_2O_2) de remoción de 81.9% para el 4-clorofenol y 94.3% para el Nonilfenol etoxilado 10 obteniendo mejores resultados que otros tratamientos reportados previamente; así mismo, éste es un tratamiento de fácil operación, bajo impacto ambiental y escalable para otros compuestos orgánicos fenólicos.
- El peróxido de hidrógeno actúa como un promotor de formación de radicales hidroxilo en la solución, dando rutas paralelas y simultáneas para la degradación de compuestos orgánicos, además de los radicales hidroxilo fisisorbidos sobre la superficie del electrodo de diamante dopado de boro (DDB).
- El peróxido de hidrógeno es un reactivo versátil, de esta manera se impulsa la química verde que significativamente promueve el proceso de oxidación avanzada. Este proceso no genera residuos (lodos) y puede ser una excelente opción para degradar grandes volúmenes de agua residual.
- Una variable importante a controlar al acoplar H_2O_2 a tratamientos para aguas residuales es la dosis óptima del mismo, pues el tener una concentración de H_2O_2 alta nos llevaría a la producción del radical perhidroxilo, que al igual que el radical hidroxilo es un agente oxidante pero este presenta un menor poder de oxidación, haciendo más lenta la degradación de los compuestos orgánicos.
- Finalmente, se concluye en base a los resultados experimentales obtenidos a través de técnicas analíticas, el logro satisfactorio del objetivo general y objetivos específicos planteados al inicio de esta investigación.

Referencias Bibliográficas

- [1] UN Water, "Wastewater Management A. UN-Water Analytical Brief" 02 02 2015. [Online]. Available: <http://www.unwater.org/publications-detail/en/c/275896/>. [Accesed 18 05 2015].
- [2] CICEANA A.C., "Centro de Información y Comunicación Ambiental de Norte America. CICEANA. 2015. [Online]. Available: http://www.ciceana.org.mx/recursos/Contaminacion_del_agua.pdf. [Accesed 17 05 2015]
- [3] UN-Water. "UN Water for life decade" 27 01 2014. [Online]. Available: http://.un.org/waterforlifedecade/pdf/27_01_2014_un-water_paper_on_a_post2015_global_goal_for_water.pdf. [Accesed 17 05 2015].
- [4] M.E.I. Peña, J. Ducci, V. Zamora, Tratamiento de aguas residuales en México, BID Bando Interamericano de Desarrollo, México, 2013.
- [5] J. Dougherty, P. Swarzenski, R. Dinicola, M. Reinhard, Journal Environmental Quality, 2010, 39, 1173-1180.
- [6] D. Barceló, Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22, XIV-XVI.
- [7] C. García Gomez, P. Gortáres. P. Drogui, Química Viva, 2001, 10, 96-105.
- [8] J.M. Martín de Vidales Calvo, Memoria Doctoral, 2015.
- [9] E. Brillas, R. Sauleda, J. Casado, Journal. Electrochem. Soc. 1998, 145, 759-765.
- [10] X. Liu, A. Tani, K. Kinbara, F. Kawai, Appl. Microbiol. Biotechnol. 2006, 72, 552-559.
- [11] A. Saoresa, B. Guieysseb, B. Jeffersona, E. Cartmella, J.N. Lestera, Environmental International, 2008, 34, 1033-1047.
- [12] P. Duan, C. Hu, C. Quan, T. Yu, W. Zhou, M. Yuan, Y. Shi, K. Yang, Toxicology, 2016, 341, 28-40.
- [13] SEMARNAT, 2012.
- [14] M.E.I. Peña, J. Ducci, V. Zamora, Bando Interamericano de Desarrollo, 2013.
- [15] E.C. Environment, 2015.
- [16] T. W. B. G. The World Bank Group Water, 2015.
- [17] C.E. Barrera Díaz, Editorial Reverte, 2004.
- [18] C.A. d. L. Chernicharo, Biological Wastewater Treatment Series, 2007, 4.
- [19] A.R.Fernández-Alba, P.L.García, R.R. García, M. D. Valiño, S.V. Fernández, J.M.García, Dirección General de Universidades e Investigación, 2006.
- [20] M.V. Sperling, Biological Wastewater Treatment Series, 2007, Vol.2.
- [21] R.Ramalho, UNAD Campus Virtual, 2014.
- [22] F.R.Spellman, Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations, 2014.
- [23] M.V. Sperling and C.A. d. L Chernicharo, Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions, 2006.
- [24] C.Molgora, CONAGUA, 2012.
- [25] J.B.V. Lier, N. Mahmoud, G. Zeeman, IWA Publishin, 2008, 401-442.
- [26] M. Grassi, G. Kaykioglu, V. Belgiorno, G. Lofrano, Briefs ion Green Chemistry for Sustainability, 2012, 14-37.
- [27] B. Lenntech, Waste Treatment Solutions, 2015.
- [28] A. Ciecwiwa, G. Foti, C. Comninellis, Electrochemistry for the Environment, 2010, 1, 1-26.
- [29] P. Jelonek, E. Neczaj, Inzynieria i Ochroma Srodowiska, 2012, 15, 203-217.
- [30] A.E.Segneanu, C. Lazau, C. Badas, I. Grozescu, C. Orbeci, Water Treatment, 2013. 53-80.
- [31] F.X. Zaldumbide, C.E. Barrera Díaz, Quivera, 2009, 11, 68-76.
- [32] T. Rodríguez, D. Botelho, E. Cleto, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, 2008. 46, 24-38.

- [33] B. G. Petri, R.J. Watts, A.L. Teel, S. G. Huiling, R.A. Brown, In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, 2011, 33-88.
- [34] A.H. Knol, K. Lekkerkerker-Teunissen, J.C. V. Dijk, Drinking Water Engineering and Science, 2015, 8, 3-8.
- [35] C.E. Barrera Díaz, P. Cañizares, F. Fernández, R. Natividad, M. Rodrigo, Journal of the Mexican Chemical Society, 2014, 58, 256-275.
- [36] A. Cesaro, V. Naddeo, V. Belgiorno. Journal of Bioremediation & Biodegradation 2013, 4, 222-230.
- [37] S.Sharma, J.P.Ruparelia, M.L.Patel. International Conference On Current Trends In Technology. 2011, 1, 382-481.
- [38] B. Grote. Applications of Advanced Oxidation Processes in Water Treatment. 2012.
- [39] M.Petrovic, J.Radjenovic, D.Barcelo. The Holistic Approach to Environmen. 2011, 1, 63-74.
- [40] A. Anglara. A.Urtiaga. I.Ortiz. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2009, 1, 63-74.
- [41] L.A. Bernal-Martinez, C.E. Barrera-Díaz, C.Solis-Moreno, R.Natividad. Chemical Engineering Journal. 2010, 165, 71-77.
- [42] M.García-Morales, G. Roa-Morales, C.E.Barrera-Díaz, B.Bilyeu, M.Rodrigo. Electrochemistry Communications. 2013, 27, 34-37.
- [43] M.J.Ureña de Vivanco. Technischen Universität München. 2013.
- [44] T. Felix-Cañedo. Science of the Total Environment. 2013, 109-118.
- [45] M. Panizza, G. Cerisola. Electrochimica Acta. 2005, 51, 191-199.
- [46] C.W. Jones, J.H. Clark. Applications of Hydrogen Peroxide and Derivates. 1999.
- [47] E. Felis, K. Milsch. Water Science and Technology. 2015, 71, 446-453.
- [48] W. Song, V. Ravindran, M.Pirbazari. Chemical Engineering Science. 2008, 63, 3249-3270.
- [49] E. Brillas, J.C. Calpe, J.C. Casado. Water Research. 2000. 34, 2253-2262.
- [50] S. Loaiza-Ambuludi, M. Panizza, M.Oturan, A. Özcan, M.A. Oturan. J. Electroanal. Chem. 2013, 702, 31-36.
- [51] A.H. Ltaïef, A.D'Angelo, S. Ammart, A.Gadri, A.Galia, O.Scialdone. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2017, 796, 1-8 .
- [52] C.Comninellis. Electrochemical Acta. 1994, 3, 1857-1862.
- [53] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan. Standard Potential in Aqueous Solutions. NY. 1985. Marcel Dekker Inc.
- [54] J. P. Espinoza-Montero. Journal of Electrochemical Society. 2013, 160, G3171-G3177.